

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑤1

Int. Cl.:

C 08 g, 17/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.:

39 b5, 17/04

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 1 900 181

Aktenzeichen: P 19 00 181.1

Anmeldetag: 3. Januar 1969

Offenlegungstag: 2. Oktober 1969

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum:

5. Februar 1968

⑰

Land:

Amt für Erf.- und Patentwesen-Ost-Berlin, Ost-Berlin

⑱

Aktenzeichen:

WP 130017

⑲

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Polyestern

⑳

Zusatz zu:

—

㉑

Ausscheidung aus:

—

㉒

Anmelder:

Deutsche Akademie der Wissenschaften Berlin, Berlin

Vertreter:

—

㉓

Als Erfinder benannt:

Schimpfle, Dr. Dipl.-Chem. Hans-Ulrich; Gesierich, Dr. Dipl.-Chem. Adolf; Weiler, Dipl.-Chem. Max; Berlin; Bischof, Dr. Dipl.-Chem. Claus, Schkopau

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DP 1 900 181

1900181

Berlin, den 30. 1. 1968

## Verfahren zur Herstellung von Polyestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyestern durch Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden mit Alkylenoxyden.

Die klassischen Herstellungsverfahren für Polyester beruhen auf der Kondensation von Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen.

Nachteile dieser Verfahren sind die relativ teuren Ausgangsstoffe und die langen Reaktionszeiten sowie die hohen Reaktionstemperaturen. Auch besitzen die Verfahrensprodukte relativ hohe Säurezahlen.

Es ist bekannt, Polyester durch Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden mit Alkylenoxyden herzustellen, wobei man als Polymerisationskatalysatoren einmal aminische Verbindungen, vorzugsweise tertiäre Amine, und zum anderen saure Katalysatoren, beispielsweise  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  usw., einsetzt.

Die Arbeitsweise mit aminischen Katalysatoren hat den Nachteil langer Reaktionszeiten, die Verfahrensprodukte sind meist dunkel gefärbt; besonders ergeben sich Schwierigkeiten beim Einsatz von Maleinsäureanhydrid durch vorzeitige Gelierung des Reaktionsprodukts infolge der hohen Reaktivität der Doppelbindung.

Die bisher bekannten Arbeitsweisen mit sauren Katalysatoren, bei welchen Gemische von Dicarbonsäureanhydriden, Alkylen-

oxyden und dem Katalysator mehrere Stunden bei erhöhter Temperatur behandelt werden, ergeben keine stöchiometrische Copolymerisation, sondern vorzugsweise ein Verhältnis von Dicarbonsäureanhydrid zu Alkylenoxyd wie 1:3, weshalb die Verfahrensprodukte ungeeignet für die Herstellung von ungesättigten Polyestergrundharzen sind. Auch betragen die Ausbeuten nur maximal 88 % bei relativ langen Reaktionszeiten. Die Copolymerisationsverfahren haben sich deshalb zur industriellen Herstellung von Polyestern noch nicht durchsetzen können.

Zweck der Erfindung ist deshalb eine wirtschaftliche Herstellung von Polyestern, die sich auch im kontinuierlichen Verfahren durchführen läßt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyestern durch Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden mit Alkylenoxyden unter Verwendung saurer Polymerisationskatalysatoren zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man Dicarbonsäureanhydride gemeinsam mit dem sauren Polymerisationskatalysator in einem inerten Lösungsmittel löst, die erhaltene Lösung bei Temperaturen zwischen 30 und 160°C mit Alkylenoxyden behandelt und die Reaktionslösung in üblicher Weise durch Entfernen des Lösungsmittels aufarbeitet.

Bei diesem Verfahren, das sich, beispielsweise durch Reaktion im Gegenstromprinzip, auch kontinuierlich durchführen läßt, sind nur relativ kurze Reaktionszeiten erforderlich.

Es werden sehr helle Produkte erhalten, die hohe Molekulargewichte und bei geringem Alkylenoxydüberschuß niedrige Säurezahlen aufweisen. Überraschend ist, daß bei höherer Temperatur das Copolymerisationsverhältnis Dicarbonsäureanhydrid zu Alkylenoxyd 1:1 bis 1,5 erhalten wird, wodurch geeignete Produkte für die Herstellung ungesättigter Polyester erhalten werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kommen alle für die Herstellung von Polyestern üblichen Dicarbonsäureanhydride in Betracht, beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, HET-anhydrid usw. Als Alkylenoxyde sind vorzugsweise Äthylenoxyd, Propylenoxyd und Epichlorhydrin, als organische Lösungsmittel beispielsweise Toluol und Xylol einsetzbar.

Als saure Polymerisationskatalysatoren sind alle üblichen Verbindungen, wie  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$  usw., geeignet.

Nachfolgende Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Beispiel 1

5 Mol Maleinsäureanhydrid, 10 Mol Phthalsäureanhydrid und 2 %  $\text{ZnCl}_2$  (bezogen auf das Gewicht der Anhydride) werden in 20 % Toluol (bezogen auf das Gewicht der Anhydride) gelöst und in einem mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Stickstoffeinleitungsrohr versehenen Kolben auf  $110^\circ\text{C}$  erwärmt. Dann werden innerhalb von einer Stunde 19,5 Mol Propylenoxyd zugetropft, wobei keine weitere Heizung erforderlich ist. Anschließend wird das Toluol im

909840/1682

-4-

BAD ORIGINAL

Vakuum abgezogen und man erhält ein schwach hellgelbes, zwischen 60 und 70°C schmelzendes Harz, dem man als Stabilisator 0,01 % Hydrochinon zusetzt. Die Säurezahl des Harzes ist zwischen 12 und 18.

#### Beispiel 2

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 beschrieben werden in eine Lösung von 5 Mol Maleinsäureanhydrid, 10 Mol Tetrahydrophthalsäureanhydrid und 1 %  $\text{ZnCl}_2$  in 20 % Toluol 18 Mol Propylenoxyd eingetropft. Der Erweichungsbereich des resultierenden Harzes liegt zwischen 70 und 80°C. Die Säurezahl ist 10 bis 15.

#### Beispiel 3

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 beschrieben werden in eine Lösung von 5 Mol Maleinsäureanhydrid, 5 Mol Phthalsäureanhydrid und 1,5 %  $\text{ZnCl}_2$  in 20 % Xylol 15 Mol Propylenoxyd eingetropft. Der Erweichungsbereich des resultierenden Harzes liegt zwischen 50 und 60°C. Die Säurezahl ist 15 bis 25.

#### Beispiel 4

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 beschrieben werden in eine Lösung von 5 Mol Maleinsäureanhydrid, 5 Mol Tetrahydrophthalsäureanhydrid und 1,5 %  $\text{ZnCl}_2$  in 20 % Toluol 12 Mol Propylenoxyd zusetzt. Der Erweichungsbereich des resultierenden Harzes liegt um 70°C, die Säurezahl um 15.

**Beispiel 5**

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 beschrieben werden in eine Lösung von 1 Mol Phthalsäureanhydrid, 1 Mol Maleinsäureanhydrid und 1 %  $\text{AlCl}_3$  in 20 % Toluol 3 Mol Propylenoxyd eingetropft. Der Erweichungsbereich des resultierenden Harzes liegt um  $70^\circ\text{C}$ , die Säurezahl zwischen 14 und 18.

**Beispiel 6**

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 beschrieben werden in eine Lösung von 1 Mol Tetrahydrophthalsäureanhydrid, 1 Mol Maleinsäureanhydrid und 1 %  $\text{SbCl}_5$  in 20 % Toluol 3 Mol Propylenoxyd eingetropft. Der Erweichungspunkt des resultierenden Harzes liegt zwischen  $60$  und  $70^\circ\text{C}$ , die Säurezahl beträgt etwa 20.

**Beispiel 7**

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 beschrieben werden in eine Lösung von 1 Mol Phthalsäureanhydrid, 2 Mol Maleinsäureanhydrid und 2 %  $\text{SnCl}_4$  in 20 % Toluol 3 Mol Propylenoxyd eingetropft. Die Reaktionstemperatur beträgt  $90^\circ\text{C}$ .

Das resultierende Harz besitzt einen Erweichungsbereich um  $60^\circ\text{C}$ , die Säurezahl liegt zwischen 15 und 20.

**Beispiel 8**

Die Apparatur ist von gleicher Art wie die im Beispiel 1 beschriebene, aber der Tropftrichter ist durch ein Gaseinleitungsrohr ersetzt. In eine Lösung von 1 Mol Phthalsäureanhydrid, 1 Mol Maleinsäureanhydrid und 2 % eines  $\text{FeCl}_3$ -Prä-

-6-

pylenoxyd-Komplexes in 20 % Toluol werden bei einer Temperatur zwischen 60 und 90°C 2,1 Mol Äthylenoxyd eingeleitet.

Das resultierende Harz besitzt einen Erweichungsbereich um 60°C, die Säurezahl ist etwa 6.

#### Beispiel 9

Wie im Beispiel 1 beschrieben, werden in eine Lösung von 0,65 Mol Maleinsäureanhydrid, 0,35 Mol Phthalsäureanhydrid und 2 % eines  $\text{FeCl}_3$ -Propylenoxyd-Komplexes in 10 % Toluol 1,5 Epichlorhydrin eingetropft.

Das resultierende Harz besitzt einen Erweichungsbereich um 60°C, die Säurezahl ist 18 bis 21.



**P a t e n t a n s p r u c h :**

Verfahren zur Herstellung von Polyestern durch Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden mit Alkylenoxyden in Gegenwart saurer Polymerisationskatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man Dicarbonsäureanhydride gemeinsam mit dem sauren Polymerisationskatalysator in einem inert n organischen Lösungsmittel löst, die erhaltene Lösung bei Temperaturen zwischen 30 und 150°C mit Alkylenoxyden behandelt und die Reaktionslösung in üblicher Weise durch Entfernen des Lösungsmittels aufarbeitet.

(51)

Int. Cl.: C 08 g, 17/04

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

GERMAN PATENT OFFICE

(52)

German Cl.: 39 b5. 17/04

(10)

**Unexamined Patent Application 1 900 181**

(11)

(21)

File number.: P 19 00 181.1

(22)

Application date: 3<sup>rd</sup> January 1969

(43)

Date laid open  
for public inspection: 2<sup>nd</sup> October 1969

Exhibition priority: ----

(30)

Union priority

(32)

Date: 5<sup>th</sup> February 1968

(33)

Country: Amt für Erf.- und Patentwesen-Ost-Berlin, East Berlin

(31)

File number: WP 130017

(54)

Title: Process for the manufacture of polyesters

(61)

Addition to: ----

(62)

Division from: ----

(71)

Applicant: Deutsche Akademie der Wissenschaften Berlin, Berlin

Representative: ----

(72)

Named as inventors: Schimpfle, Dr. Dipl.-Chem. Hans-Ulrich; Gesierich, Dr. Dipl.-Chem. Adolf; Weiler, Dipl.-Chem. Max; Berlin; Bischof, Dr. Dipl.-Chem. Claus, Schkopau

Notification in accordance with Art. 7 § 1 para. 2 No. 1 of the Law of 4.9.1987 (Civil Code I. p. 960): ----

1900181

1

Berlin, 30.1.1968

### Process for the manufacture of polyesters

The invention relates to a process for the manufacture of polyesters by copolymerization of dicarboxylic acid anhydrides with alkylene oxides.

The standard manufacturing processes for polyesters are based on the condensation of dicarboxylic acids or their anhydrides with di- or polyhydric alcohols. Disadvantages of these processes are the relatively expensive starting materials and the long reaction times and also the high reaction temperatures. Also, the process products have relatively high acid values.

It is known to manufacture polyesters by copolymerization of dicarboxylic acid anhydrides with alkylene oxides, using as polymerization catalysts on the one hand aminic compounds, preferably tertiary amines, and on the other hand acid catalysts, for example  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  etc.

The procedure with aminic catalysts has the disadvantage of long reaction times, the process products are mostly dark-coloured; in particular there are problems when using maleic anhydride through premature gelling of the reaction product as a result of the high reactivity of the double bond.

The previously known procedures with acid catalysts, in which mixtures of dicarboxylic acid anhydrides, alkylene oxides and the catalyst are treated for several hours at increased temperature, do not result in a stoichiometric copolymerization, but mainly a dicarboxylic acid anhydride-to-alkylene oxide ratio such as 1:3, for which reason the process products are unsuitable for the manufacture of unsaturated polyester base resins. Also, the yields are only 88% at most with relatively long reaction times. The copolymerization processes have therefore not yet been able to gain acceptance for the industrial-scale manufacture of polyesters.

1900181

2

The aim of the invention is therefore an economical manufacture of polyesters which can also be carried out in a continuous process.

The object of the invention is to develop a process for the manufacture of polyesters by copolymerization of dicarboxylic acid anhydrides with alkylene oxides using acid polymerization catalysts.

According to the invention the object is achieved in that dicarboxylic acid anhydrides are dissolved jointly with the acid polymerization catalyst in an inert solvent, the obtained solution is treated with alkylene oxides at temperatures between 30 and 160°C and the reaction solution is worked up in customary manner by removal of the solvent.

With this process, which can also be carried out continuously, for example by reaction in the counter-current principle, only relatively short reaction times are necessary.

Very bright products are obtained which display high molecular weights and low acid values with a small alkylene oxide surplus. It is surprising that, at a higher temperature, the dicarboxylic acid anhydride-to-alkylene oxide copolymerization ratio is maintained [at] 1:1 to 1.5, as a result of which suitable products for the manufacture of unsaturated polyesters are obtained.

All dicarboxylic acid anhydrides that are customary for the manufacture of polyesters, for example maleic anhydride, phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, HET anhydride etc., come into consideration for the process according to the invention. Ethylene oxide, propylene oxide and epichlorohydrin can preferably be used as alkylene oxides, [and] toluene and xylene for example as organic solvents.

All customary compounds, such as  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$  etc., are suitable as acid polymerization catalysts.

1900181

3

The following examples explain the invention.

#### Example 1

5 mol maleic anhydride, 10 mol phthalic anhydride and 2%  $\text{ZnCl}_2$  (relative to the weight of the anhydrides) are dissolved in 20% toluene (relative to the weight of the anhydrides) and heated to 110°C in a flask fitted with stirrer, thermometer, reflux cooler, dropping funnel and nitrogen-feed tube. 19.5 mol propylene oxide are then added dropwise within an hour, no further heating being necessary. The toluene is then drawn off in vacuo and a weakly coloured yellow resin, melting between 60 and 70°C, is obtained, to which 0.01% hydroquinone is added as stabilizer. The acid value of the resin is between 12 and 18.

#### Example 2

In the same way as described in Example 1, 18 mol propylene oxide are added dropwise to a solution of 5 mol maleic anhydride, 10 mol tetrahydrophthalic anhydride and 1%  $\text{ZnCl}_2$  in 20% toluene. The softening range of the resulting resin lies between 70 and 80°C. The acid value is 10 to 15.

#### Example 3

In the same way as described in Example 1, 15 mol propylene oxide are added dropwise to a solution of 5 mol maleic anhydride, 5 mol phthalic anhydride and 1.5%  $\text{ZnCl}_2$  in 20% xylene. The softening range of the resulting resin lies between 50 and 60°C. The acid value is 15 to 25.

#### Example 4

In the same way as described in Example 1, 12 mol propylene oxide are added dropwise to a solution of 5 mol maleic anhydride, 5 mol tetrahydrophthalic anhydride and 1.5%  $\text{ZnCl}_2$  in 20% toluene. The softening range of the resulting resin lies around 70°C, the acid value around 15.

#### Example 5

In the same way as described in Example 1, 3 mol propylene oxide are added dropwise to a solution of 1 mol phthalic anhydride, 1 mol maleic anhydride and 1%

1900181

5

**Patent claim:**

Process for the manufacture of polyesters by copolymerization of dicarboxylic acid anhydrides with alkylene oxides in the presence of acid polymerization catalysts, characterized in that dicarboxylic acid anhydrides are dissolved jointly with the acid polymerization catalyst in an inert organic solvent, the obtained solution is treated with alkylene oxides at temperatures between 30 and 160°C and the reaction solution is worked up in customary manner by removal of the solvent.